

**THREE-DIMENSIONAL OPTICAL MEMORY MEDIUM AND PRODUCTION THEREOF**

Patent Number: JP11232706  
Publication date: 1999-08-27  
Inventor(s): KONDO HIROMI; MIURA SEIKI; HIRAO KAZUYUKI  
Applicant(s):: JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP; KONDO HIROMI; MIURA SEIKI  
Requested Patent: ☒ JP11232706 ←  
Application Number: JP19980036955 19980219  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G11B7/24 ; B41M5/26 ; G03C1/72 ; G11C13/04  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a three-dimensional(3D) optical memory medium with high read contrast.

**SOLUTION:** Concerning this 3D optical memory medium, a fine grain- dispersed medium 3 such as glass is used as a substrate and single or plural spots, where the dispersing state of fine grains is locally changed by irradiating the inside of the substrate with converged pulse laser beam, are formed inside the substrate. As for fine grain 3, Au, Cu, Ag, Pt, CuCl, CuBr, Cds, CdSe or CdTe is used. At the spot, the absorption coefficient of the fine grain-dispersed medium 3 in an absorption wavelength area is decreased (5). The pulse laser light having the quantity of energy for changing the fine grain dispersing state is converged inside the fine grain-dispersed medium 3 and while relatively moving the convergent point of pulse laser beam inside the fine grain-dispersed medium 3, the single or plural spots obtd. by locally changing the fine grain dispersing state are formed inside the fine grain-dispersed medium 3 so that such a 3D optical memory medium can be produced.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-232706

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 1 1 B 7/24

5 7 2

G 1 1 B 7/24

5 7 2 Z

B 4 1 M 5/26

G 0 3 C 1/72

G 0 3 C 1/72

G 1 1 C 13/04

Z

G 1 1 C 13/04

B 4 1 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-36955

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月19日

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 597118636

近藤 裕己

奈良県奈良市鶴舞西町二丁目28番303号

(71) 出願人 596016476

三浦 清貴

奈良県奈良市朱雀1-13-22

(72) 発明者 近藤 裕己

奈良県奈良市鶴舞西町二丁目28番303号

(74) 代理人 弁理士 小倉 亘

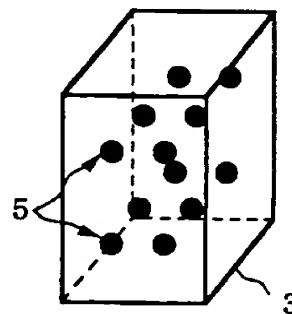
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三次元光メモリー媒体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 読出しコントラストの高い三次元光メモリー媒体を得る。

【構成】 この三次元光メモリー媒体は、ガラス等の微粒子分散媒質を基体とし、基体内部へのパルスレーザー光の集光照射により微粒子の分散状態が局部的に変化した単数又は複数のスポットが基体内部に形成している。微粒子としては、Au, Cu, Ag, Pt, CuCl, CuBr, CdS, CdSe, CdTe等が使用される。スポットでは、微粒子分散媒質の吸収波長領域の吸収係数が減少している。微粒子分散状態が変化するエネルギー量を持つパルスレーザー光を微粒子分散媒質の内部に集光し、微粒子分散媒質の内部でパルスレーザー光の集光点を相対移動させながら、微粒子分散状態が局部的に変化した単数又は複数のスポットを微粒子分散媒質の内部に形成することにより製造される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 微粒子分散媒質を基体とし、基体内部へのパルスレーザー光の集光照射により微粒子の分散状態が局部的に変化した単数又は複数のスポットが基体内部に存在している三次元光メモリー媒体。

【請求項2】 微粒子分散媒質の吸収波長領域の吸収係数が減少している単数又は複数のスポットが形成されている請求項1記載の三次元光メモリー媒体。

【請求項3】 微粒子分散媒質が微粒子分散ガラスである請求項1又は2記載の三次元光メモリー媒体。

【請求項4】 微粒子分散媒質の微粒子が、Au, Cu, Ag, Pt, CuCl, CuBr, CdS, CdSe, CdTeから選ばれた1種又は2種以上の微粒子が分散している請求項1～3の何れかに記載の三次元光メモリー媒体。

【請求項5】 微粒子分散状態が変化するエネルギー量を持つパルスレーザー光を微粒子分散媒質の内部に集光し、微粒子分散媒質の内部でパルスレーザー光の集光点を相対移動させながら、微粒子分散状態が局部的に変化した単数又は複数のスポットを微粒子分散媒質の内部に形成することを特徴とする三次元光メモリー媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、微粒子分散状態が局部的に変化した単数又は複数のスポットを微粒子分散媒質内部に形成させることにより、読出しのコントラスト

(S/N)を向上させた三次元光メモリー媒体及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ハードディスクを始めとする種々の記録媒体は、情報処理の大容量化に伴って記録密度の向上が望まれている。なかでも、記録再生に用いるレーザー光を光の回折限界にまで絞ることにより記録可能領域を用いる波長程度の大きさにできること、具体的には1cm<sup>2</sup>当り10<sup>8</sup>ビットの高い記録密度が得られることから、光メモリの研究が盛んに進められており、一部が実用化されている。光ディスクの大容量化の方向として、書込みに使用するレーザーの波長を短くすると書込み領域を小さくできることから、レーザーの波長の短波長化が挙げられる。しかし、レーザーの短波長化自体が容易でなく、短波長化に伴って材料の吸収係数が大きくなることから、現状の書込み用レーザーの波長は700nm程度である。レーザーの短波長化及び短波長化に伴う吸収係数の上昇の問題点を克服できたと仮定しても、現状の四倍程度に記録密度を増大させることが限界であるといわれている。

【0003】そこで、記録領域の縮小による相対的な記録密度の増大に替え、記録の空間的次元を二次元から三次元に増加させることにより、より大容量化することが

検討されている。この系統に属するものとしては、光照射により透過率が変化するフォトクロミック材料を用いて三次元的に情報記録を行う方法、フォトリフラクティブ結晶を用いて三次元的に屈折率変化を起こす方法等がある。しかしながら、フォトクロミック材料を持ちいる方法では、有機材料でフォトクロミック材料が熱や光による劣化変質を起こし易い。また、記録状態が経時変化を示したり、感度が高過ぎ、読出し光によっても光反応が進行し、記録状態が変化してしまう欠点がある。他方、フォトリフラクティブ結晶を用いる方法では、フォトリフラクティブ結晶に光学的異方性があるため、記録する際に結晶の軸方向によって記録状態が異なってしまう。

【0004】読出し、書込みに用いる光の波長を多重化させることによりスポット当りの記録密度を上昇させ、大容量化を図る研究も進められている。この系統に属するものとしては、光化学ホールバーニング(PHB)がある。光化学ホールバーニングでは、ガラス、ポリマー、イオン結晶、金属酸化物結晶等の透明な固体媒質に有機色素、希土類金属イオン等を活性中心として分散させた系において、活性中心による光吸収スペクトルの幅が媒質の持つ不均一性によって本来持っている幅(均一幅)より広がっていることを利用している。すなわち、不均一幅内の特定の波長に線幅の狭いレーザー光を照射すると、照射された波長の吸収が飽和し、吸収スペクトルに穴が開いた状態になる。この方法によると、原理的には1スポットあたり10<sup>3</sup>以上の多重度が可能で、記録密度としては1cm<sup>2</sup>当り10<sup>11</sup>ビットまで増大できるといわれている。

【0005】しかし、大半のPHB現象が零下200℃以下の極低温でしか観測されず、室温では動作しないことが問題である。近年、室温でもPHB現象が観測されるようになってきている(K. Hirao等, J. Lum., 55, 217(1993))が、多重度が低く生成効率が悪い等の問題が残されている。このような問題を解決する新規な三次元光メモリーガラスが特開平8-220688号公報で紹介されている。この三次元光メモリーガラスは、熱や光に対して安定で光学的異方性がない。ガラスマトリックスを三次元的に走査しながら、ガラスマトリックス中にパルスレーザーを集光照射するとき、光誘起屈折率変化が微小スポットで生じ、空間的な屈折率分布として情報が記録される。この手法によって、熱や光に対して安定で、耐候性に優れ、長期間安定した情報の記録が可能となり、光ディスクの記録容量の増大化が可能となる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平8-220688号公報で紹介されている光メモリーガラスの場合、パルスレーザー光の集光照射によって屈折率変化を誘起するに止まり、照射される材料自体は同一であ

10

20

30

40

50

る。そのため、屈折率変化が起きた部分と屈折率変化が起きていない部分との間に大きな組成変化があるわけではなく、誘起される屈折率変化量をそれほど大きくできなかった。そして、透過率又は反射率の変化を屈折率変化だけによって起こされる透過率又は反射率の変化をメモリーに利用していることから、小さな屈折率変化のため、読出しにおけるコントラスト (S/N) を大きくできない。本発明は、このような問題を解消すべく、微粒子分散媒質内部へのパルスレーザー光の集光照射により微粒子分散状態が局部的に変化した単数又は複数のスポットを形成することにより、読出しのコントラスト (S/N) が高い三次元光メモリー媒体を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の三次元光メモリー媒体は、その目的を達成するため、微粒子分散媒質を基体とし、基体内部へのパルスレーザー光の集光照射により微粒子の分散状態が局部的に変化した単数又は複数のスポットが基体内部に存在していることを特徴とする。スポットでは、微粒子分散媒質の吸収波長領域の吸収係数が減少している。微粒子としては、Au, Cu, Ag, Pt, CuCl, CuBr, CdS, CdSe, CdTe から選ばれた1種又は2種以上が使用され、ガラス、ポリマー、イオン結晶、金属酸化物結晶等の微粒子分散媒質に分散される。この三次元光メモリー媒体は、微粒子分散状態が変化するエネルギー量を持つパルスレーザー光を微粒子分散媒質の内部に集光し、微粒子分散媒質の内部でパルスレーザー光の集光点を相対移動させながら、微粒子分散状態が局部的に変化した単数又は複数のスポットを微粒子分散媒質の内部に形成することにより製造される。使用するパルスレーザー光としては、微粒子分散媒質の透過率が20%以上である波長領域のパルスレーザー光が好ましい。

#### 【0008】

【作用】微粒子分散媒質内部にパルスレーザー光を集光照射すると、光メモリーガラスと同様な屈折率変化が集光点で生じると共に、着色種である微粒子の分散状態、すなわち微粒子分散媒質内部に分散している微粒子の数、微粒子のサイズ、微粒子の形態等が変化する。具体的には、微粒子の数の減少、微粒子の小サイズ化、媒質中への溶解やイオン化による微粒子の消失等が生じる。媒質中への溶解やイオン化により微粒子として存在しなくなる場合、その部分の吸収係数は、微粒子が分散していない媒質と同じ値になり、照射前に比べて減少する。レーザー光の集光照射によって微粒子のサイズが変化する場合、微粒子のサイズ変化により吸収する波長が変化し、集光照射前に比べて集光照射後の照射波長における吸収係数は減少する。そこで、読出しに用いるレーザー光の波長を微粒子分散媒質の吸収波長領域に設定すると、集光点以外の部分の吸収係数が照射前と同じあるの

に対し、集光点では吸収係数が減少していることから、集光点でのみ透過率又は反射率が高くなり、屈折率変化だけを利用する場合に比較して読出しのコントラスト (S/N) が向上する。

#### 【0009】

【実施の形態】微粒子分散媒質に分散される微粒子としては、Au, Cu, Ag, Pt 等の金属微粒子や CdS, CdSe, CdTe, CuCl, CuBr 等の半導体微粒子がある。これらの微粒子は、ガラス、ポリマー、イオン結晶、金属酸化物結晶等の媒質に分散される。なかでも、ガラスは、光学的に等方性であり、耐熱性、耐光性に優れていることから媒質として非常に適している。微粒子分散媒質に分散される微粒子の分散量としては0.01~50重量%が好ましい。分散量が0.01重量%未満であると、吸収係数が小さくなるために読出しのコントラストを大きくできなくなる傾向がみられる。逆に50重量%を超える分散量では、分散している微粒子が均一に分散することなく凝集し、或いは凝集によって粒子の実質的な大きさが増大して光散乱の原因となり、読出しコントラストを低下させる傾向を示す。

【0010】微粒子分散媒質に分散している微粒子の分散状態は、微粒子分散媒質の内部に集光点を設定したパルスレーザー光で照射されるため、集光点及びその近傍で変化する。集光点以外の照射部分では、分散状態の変化に必要な光量が得られず、パルスレーザー光の照射前と同じ分散状態が維持される。その結果、微粒子分散媒質の内部だけが選択的に変質する。光源から出射されたレーザー光1は、図1に示すようにレンズ等の集光装置2で集光される。このとき、微粒子分散媒質3の内部に集光点4が位置するように、集光装置2を焦点調節する。集光点4をスポット、スポットで照射するステップスキャンを採用すると、微粒子の分散状態が変化した領域がドット状に形成される。微粒子分散媒質3に対して集光点4を三次元的に相対移動させると、三次元的に変化した領域が微粒子分散媒質材料3の内部に形成される。微粒子分散媒質3に対する集光点4の相対移動には、集光点4を固定して微粒子分散媒質3を移動させる方法、微粒子分散媒質3を固定して集光点4を移動させる方法、両者の併用等が採用される。

【0011】パルスレーザーのピークパワーは、1パルス当りの出力エネルギー (J) をパルス幅 (秒) で割った値としてワット (W) で表される。ピークパワー密度は、単位面積 ( $\text{cm}^2$ ) 当りのピークパワーであり、 $W/\text{cm}^2$  で表される。集光点におけるパルスレーザー光のピークパワー密度は、 $10^8 \sim 10^{17} W/\text{cm}^2$  の範囲にあることが望ましい。 $10^8 W/\text{cm}^2$  未満のピークパワー密度では、集光部分で屈折率変化及び微粒子分散状態が十分に変化しない。逆に $10^{17} W/\text{cm}^2$  を超えるピークパワー密度では、集光点以外の部分でも屈折率変化及び微粒子分散状態が変化し、目標とする変化が

得られにくくなる。また、過度に大きなエネルギー量のレーザー光は、実用的にも困難である。

【0012】同じピークパワー密度のレーザー光で照射するとき、パルス幅の狭いレーザー光ほど屈折率変化及び微粒子分散状態の変化が生じ易い。この点、10<sup>-10</sup>秒以下のパルス幅をもつレーザー光が好ましい。パルス幅が広すぎるレーザー光では、屈折率変化及び微粒子分散状態の変化に非常に大きなエネルギーをもつレーザー光の照射が必要になり、微粒子分散媒質材料を破壊する虞れがある。照射量は、屈折率変化及び微粒子分散状態の変化に必要な量に設定される。パルスレーザーの繰返し周期（パルスとパルスの間隔）は、特に限定されるものではないが、過度に短い周期（たとえば、100MHz）では集光部分以外でも屈折率変化及び微粒子分散状態の変化が起き始めてしまう。

【0013】

【実施例】実施例1：Au微粒子分散ガラス

SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の配合原料に塩化金酸の水溶液を加え、SiO<sub>2</sub>：72重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：18重量%、10Na<sub>2</sub>O：10重量%、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：4重量%、Au：0.02重量%の組成となるように調合した。原料粉末400gを300cc白金製ルツボに投入した後、大気中1450℃で2時間攪拌しながら加熱溶解した。均一に溶解したガラスを真鍮の型に流し込んで厚さ5mmの板に成型し、冷却した。得られたガラスを450℃でアニールし、歪みを除去した。ガラス中にAu微粒子を析出させるため、電気炉を用いて昇温速度5℃/分でガラスを昇温し、650℃で4時間保持した後、炉内で放冷した。次いで、切断、研磨して厚み4mmの試料を得た。得られたガラス試料は、金微粒子の析出によって赤色に着色されていた。また、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いてガラス中に分散しているAu微粒子の大きさを観察したところ、平均粒径10nmの微粒子が分散していた。

【0014】ガラス試料の内部に集光点が位置するように集光させたパルスレーザーでガラス試料を照射した。すなわち、XYZ方向にスキャン可能な電動ステージにガラス試料3を設置し、Z軸（光軸）方向を固定した状態で、図1に示すようにパルスレーザー光1を、ガラス試料3の内部に集光点4が位置するようにレンズ2で集光し、ガラス試料3を照射した。パルスレーザー光には、アルゴンレーザー励起のTi-サファイアレーザーから発振されたパルス幅1.5×10<sup>-13</sup>秒、繰返し周期50Hz、波長800nmの光を使用した。集光点4に形成されたスポットは、直径約1μmであった。スポットの直径は、レンズ2の倍率及びパルスレーザー光1のビーム径を大きくすることにより更に小さくできる。本実施例のAu微粒子分散ガラスは、800nmの波長における透過率が89%であった。ピークエネルギー密度1013W/cm<sup>2</sup>で集光点4に3秒間照射した後、レ

ーザー光1のガラス試料3への入射を止め、ガラス試料3をXY軸方向にスキャンし、再度同条件で集光照射を行った。この集光照射、集光照射中止、ガラス試料3の移動操作を繰り返した後、Z軸方向の電動ステージを5μm移動させ、XY方向へ同様に集光照射した。

【0015】集光照射処理されたガラス試料3を光学顕微鏡で観察したところ、集光照射部分では、図2に示すように、Au微粒子によって吸収されていた波長帯（約400～580nm）の吸収係数が減少し、赤色着色がなくなった領域5が形成されていた。一方、非集光照射部分では、色の変化が観察されなかった。波長530nmの光を用いて記録情報を読み出したところ、集光照射部と非集光照射部では、屈折率の変化と吸収係数の現象によるものと考えられる透過率の違いが検出され、屈折率変化だけを利用した比較例1と比べて著しく大きなコントラストであった。5μm間隔で上層と下層のスポットの読取りエラーがなく、X、Y、Z方向に三次元的に情報を記録できた。

【0016】実施例2：Cu微粒子分散ガラス

SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Cu<sub>2</sub>O、SnOの原料粉末を、SiO<sub>2</sub>：72重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：20重量%、Na<sub>2</sub>O：8重量%、Cu：0.5重量%、SnO：0.25重量%の組成に配合した。原料粉末400gを300cc白金製ルツボに投入した後、大気中1450℃で2時間攪拌しながら加熱溶解した。均一に溶解したガラスを真鍮の型に流し込み、厚さ5mmの板に成型し、冷却した。得られたガラスを450℃でアニールし、歪みを除去した。ガラス中にCu微粒子を析出させるため、電気炉を用い昇温速度5℃/分でガラスを昇温し、650℃に4時間保持した後、炉内で放冷した。析出処理後のガラスを切断・研磨し、厚さ4mmの試料を作製した。このガラス試料は、Cu微粒子の析出により黄色に着色されており、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、平均粒径20nmのCu微粒子がガラスマトリックス中に分散していた。

【0017】次いで、作製されたガラス試料3を実施例1と同様にパルスレーザー光で照射した。パルスレーザー光には、アルゴンレーザー励起のTi-サファイアレーザーから発振されたパルス幅1.5×10<sup>-13</sup>秒、繰返し周期100Hz、波長1.0μmの光を使用した。集光点4に形成されたスポットは、直径が約2μmであった。本実施例のCu微粒子分散ガラスは、1.0μmの波長における透過率が90%であった。ピークエネルギー密度1011W/cm<sup>2</sup>で集光点4に5秒間照射した後、レーザー光1のガラス試料3への入射を止め、ガラス試料3をXY軸方向にスキャンさせ、再度同じ条件で集光照射した。この集光照射、集光照射中止、ガラス試料の移動操作を繰り返した。次いで、Z軸方向に電動ステージを15μmに移動させ、XY方向へ同様に集光照射した。

【0018】集光照射処理されたガラス試料3を光学顕微鏡により観察したところ、図2に示すように、集光照射部分ではCu微粒子によって吸収されていた波長帯(約400~580nm)の吸収係数が減少し、黄色着色がなくなり無色に変化した領域5が形成されていた。一方、非集光照射部分では、色の変化が観察されなかった。波長530nmの光を用いて記録情報を読み出したところ、集光照射部と非集光照射部では、屈折率の変化と吸収係数の現象によるものと考えられる透過率の違いが検出され、後に述べる比較例1の屈折率変化だけを利用した比較例1に比べて著しく大きなコントラストであった。また、15μm間隔で上層と下層のスポットの読み取りエラーはなく、X、Y、Z方向に三次元的に情報を記録できた。

#### 【0019】実施例3：Ag微粒子分散ガラス

SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Ag<sub>2</sub>O、SnOを原料粉末とし、SiO<sub>2</sub>：72重量%、CaO：20重量%、Na<sub>2</sub>O：8重量%、Ag：0.4重量%、SnO：0.2重量%の組成となるように配合した。原料粉末400gを300cc白金製ルツボに投入した後、大気中1450℃で2時間攪拌しながら加熱溶解した。均一に溶解したガラスを真鍮の型に流し込んで厚さ5mmの板に成型し、冷却した後、450℃のアニールにより歪みを除去した。ガラス中にAg微粒子を析出させるため、電気炉を用いて昇温速度5℃/分でガラスを昇温し、550℃で4時間保持した後、炉内で放冷した。その後、切断、研磨し、厚さ4mmの試料を作製した。析出処理されたガラスは、Ag微粒子の析出によって黄色に着色されており、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均粒径8nmのAg微粒子がガラスマトリックスに分散していた。

【0020】析出処理されたガラス試料3を実施例1と同様にパルスレーザー光で照射した。パルスレーザー光には、アルゴンレーザー励起のTi-サファイアレーザーから発振されたパルス幅1.5×10<sup>-13</sup>秒、繰返し周期1kHz、波長600nmの光を使用した。集光点4に形成されたスポットは、直径が約0.8μmであった。本実施例のAg微粒子分散ガラスは、600nmの波長における透過率が91%であった。ピークエネルギー密度1014W/cm<sup>2</sup>で集光点4に3秒間照射した後、レーザー光1のガラス試料3への入射を止め、ガラス試料3をXY軸方向にスキャンさせ、再度同じ条件で集光照射した。この集光照射、集光照射中止、ガラス試料の移動操作を繰り返した後、Z軸方向に電動ステージを5μm移動させ、XY方向へ同様に集光照射した。

【0021】集光照射処理されたガラス試料3を光学顕微鏡で観察したところ、図2に示すように、集光照射部分ではAg微粒子によって吸収されていた波長帯(約360~480nm)の吸収係数が減少し、黄色着色がなくなり無色に変化した領域5が形成されていた。一方、

非集光照射部分では、色の変化が観察されなかった。波長420nmの光を用いて記録情報を読み出したところ、集光照射部と非集光照射部では、屈折率の変化と吸収係数の減少によるものと考えられる透過率の違いが検出され、屈折率変化だけを利用した比較例2に比べて著しく大きなコントラストであった。また、5μm間隔で上層と下層のスポットの読み取りエラーはなく、X、Y、Z方向に三次元的に情報を記録できた。

#### 【0022】実施例4：Pt微粒子分散ガラス

SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の原料粉末に塩化白金酸の水溶液を加え、SiO<sub>2</sub>：72重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：18重量%、Na<sub>2</sub>O：10重量%、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：2重量%、Pt：0.05重量%の組成に調合した。原料粉末400gを300cc白金製ルツボの投入した後、大気中1450℃で2時間攪拌しながら加熱溶解した。均一溶解したガラスを真鍮の型に流し込んで厚さ5mmの板に成型し、冷却した後、450℃でアニールすることにより歪みを除去した。ガラス中にPt微粒子を析出させるため、電気炉を用いて昇温速度5℃/分でガラスを昇温し、600℃で4時間保持した後、炉内で放冷した。次いで、切断・研磨し、厚さ4mmのガラス試料を作製した。このガラス試料は、Pt微粒子の析出によって灰色に着色しており、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察では平均粒径15nmのPt微粒子がガラスマトリックスに分散していた。

【0023】析出処理されたガラス試料3を実施例1と同様にパルスレーザー光で照射した。パルスレーザー光には、アルゴンレーザー励起のTi-サファイアレーザーから発振されたパルス幅1.5×10<sup>-13</sup>秒、繰返し周期1kHz、波長1.0μmの光を使用した。集光点4におけるスポットの直径は約2μmであった。本実施例のPt微粒子分散ガラスは、1.0μmの波長における透過率が89%であった。ピークエネルギー密度1013W/cm<sup>2</sup>で集光点4に5秒間照射した後、レーザー光1のガラス試料3への入射を止め、ガラス試料3をXY軸方向にスキャンさせ、再度同じ条件で集光照射した。この集光照射、集光照射中止、ガラス試料の移動操作を繰り返した後、Z軸方向に電動ステージを20μm移動させ、XY方向へ同様に集光照射した。

【0024】集光照射処理されたガラス試料3を光学顕微鏡で観察したところ、図2に示すように、Pt微粒子により吸収されていた波長帯(約400~750nm)の吸収係数が減少し、灰色着色がなくなり無色に変化した領域5が集光照射部分に形成されていた。非集光照射部分では、色の変化が観察されなかった。波長600nmの光を用いて記録情報を読み出したところ、集光照射部と非集光照射部では、屈折率の変化と吸収係数の減少によるものと考えられる透過率の違いが検出され、屈折率変化だけを利用した比較例1に比べて著しく大きなコントラストであった。また、20μm間隔で上層と下層

のスポットの読取りエラーはなく、X、Y、Z方向に三次元的に情報を記録できた。

【0025】実施例5：CuCl微粒子分散ガラス  
SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CuCl、SnOを原料粉末として用い、SiO<sub>2</sub>：65重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：6重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：17重量%、Li<sub>2</sub>O：4重量%、Na<sub>2</sub>O：4重量%、K<sub>2</sub>O：4重量%CuCl：0.5重量%、SnO：0.2重量%の組成に調合した。原料粉末400gを300cc白金製ルツボに投入した後、大気中1450℃で2時間攪拌しながら加熱溶解した。均一溶解したガラスを真鍮の型に流し込んで厚さ5mmの板に成型し、冷却した後、450℃のアニールで歪みを除去した。

【0026】ガラス中にCuCl微粒子を析出させるため、電気炉を用いて昇温速度5℃/分でガラスを昇温し、550℃で4時間保持した後、炉内で放冷した。次いで、切断・研磨し、厚さ4mmのガラス試料を作製した。得られたガラス試料を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、平均粒径8nmのCuCl微粒子がガラスマトリックスに分散していた。析出処理されたガラス試料3を実施例1と同様にパルスレーザーで照射した。パルスレーザー光には、アルゴンレーザー励起のTi：サファイアレーザーから発振されたパルス幅1.5×10<sup>-13</sup>秒、繰返し周期1kHz、波長500nmの光を使用した。集光点4に形成されたスポットは、直径が約0.7μmであった。

【0027】本実施例のCuCl微粒子分散ガラスは、500nmの波長における透過率が92%であった。ピークエネルギー密度10<sup>15</sup>W/cm<sup>2</sup>で集光点3に3秒間照射した後、レーザー光1のガラス試料3への入射をやめ、ガラス試料3をXY軸方向にスキャンさせ、再度同条件で集光照射した。この集光照射、集光照射中止、ガラス試料の移動操作を繰り返した後、Z軸方向に電動ステージを3μm移動させ、XY軸方向へ同様に集光照射した。集光照射処理されたガラス試料を光学顕微鏡で観察したところ、図2に示すように、集光照射部分ではCuCl微粒子によって吸収されていた波長帯（約300～385nm）に吸収係数が減少した領域5が形成されていた。一方、非集光照射部分では、色の変化が観察されなかった。波長375nmの光を用いて記録情報を読み出したところ、集光照射照射部と非集光照射部では、屈折率の変化と吸収係数の減少によるものと考えられる透過率の違いが検出され、屈折率変化だけを利用した比較例3に比べ著しく大きなコントラストであった。また、3μm間隔で上層と下層のスポットの読取りエラーはなく、X、Y、Z方向に三次元的に情報を記録できた。

【0028】実施例6：Cd（S、Se）微粒子分散ガラス

SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、ZnO、CdS、CdSeを原料粉末として用い、SiO<sub>2</sub>：69重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：1重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：12重量%、Na<sub>2</sub>O：6重量%、ZnO：11重量%、CdS：0.3重量%、CdSe：0.2重量%の組成に調合した。原料粉末400gを300cc白金製ルツボに投入した後、大気中1450℃で2時間攪拌しながら加熱溶解した。均一溶解したガラスを真鍮の型に流し込んで厚さ5mmの板に成型し、冷却した後、450℃のアニールにより歪みを除去した。ガラス中にCd

（S、Se）微粒子を析出させるため、電気炉を用いて昇温速度5℃/分でガラスを昇温し、650℃で4時間保持した後、炉内で放冷した。次いで、切断・研磨し、厚さ4mmのガラス試料を作製した。このガラス試料は、Cd（S、Se）微粒子の析出により赤色に着色しており、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察したところ平均粒径10nmのCd（S、Se）微粒子がガラスマトリックスに分散していた。

【0029】析出処理されたガラス試料3を実施例1と同様にパルスレーザーで照射した。パルスレーザー光には、アルゴンArレーザー励起のTi：サファイアレーザーから発振されたパルス幅1.5×10<sup>-13</sup>秒、繰返し周期1kHz、波長650nmの光を使用した。集光点4に形成されたスポットは、直径が約0.9μmであった。本実施例のCd（S、Se）微粒子分散ガラスは、650nmの波長における透過率が85%であった。ピークエネルギー密度10<sup>15</sup>W/cm<sup>2</sup>で集光点3に3秒間照射した後、レーザー光1のガラス試料3への入射をやめ、ガラス試料3をXY軸方向にスキャンさせ、再度同条件で集光照射した。この集光照射、集光照射中止、ガラス試料の移動操作を繰り返した後、Z軸方向に電動ステージを10μm移動させ、XY軸方向へ同様に集光照射した。

【0030】集光照射処理されたガラス試料3を光学顕微鏡で観察したところ、図2に示すように、集光照射部分ではCd（S、Se）微粒子によって吸収されていた波長帯（約450～580nm）の吸収係数が減少し、赤色着色がなくなり無色に変化した領域5が形成されていた。一方、非集光照射部分では色の変化が観察されなかった。波長480nmの光を用いて記録情報を読み出したところ、集光照射部と非集光照射部では、屈折率の変化と吸収係数の現象によるものと考えられる透過率の違いが検出され、屈折率変化だけを利用した比較例4に比べ著しく大きなコントラストであった。また、10μm間隔で上層と下層のスポットの読取りエラーはなく、X、Y、Z方向の三次元的に情報を記録できた。

【0031】実施例7：Cd（Se、Te）微粒子分散ガラス

SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、ZnO、CdSe、CdTeを原料粉末として用い、SiO



2 : 69重量%,  $Al_2O_3$  : 1重量%,  $B_2O_3$  : 12重量%,  $Na_2O$  : 3重量%,  $ZnO$  : 11重量%,  $CdSe$  : 0.3重量%,  $CdTe$  : 0.2重量%の組成に調合した。原料粉末400gを300cc白金製ルツボに投入した後、大気中1450℃で2時間攪拌しながら加熱溶解した。均一溶解したガラスを真鍮の型に流し込んで厚さ5mmの板に成型し、冷却した後、450℃のアニールにより歪みを除去した。ガラス中にCd (Se, Te) 微粒子を析出させるため、電気炉を用いて昇温速度5℃/分でガラスを昇温し、650℃で4時間保持した後、炉内で放冷した。次いで、切断・研磨し、厚さ4mmのガラス試料を作製した。得られたガラス試料は、Cd (Se, Te) 微粒子の析出により赤色に着色しており、透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、平均粒径10nmのCd (Se, Te) 微粒子がガラスマトリックスに分散していた。

【0032】析出処理されたガラス試料3を実施例1と同様にパルスレーザーで照射した。パルスレーザー光には、アルゴンレーザー励起のTi-サファイアレーザーから発振されたパルス幅1.5×10<sup>-13</sup>秒、繰り返し周期1kHz、波長1.2μmの光を使用した。集光点4に形成されたスポットは、直径が約2μmであった。本実施例のCd (Se, Te) 微粒子分散ガラスは、1.2μmの波長における透過率が85%であった。ピークエネルギー密度10<sup>15</sup>W/cm<sup>2</sup>で集光点3に10秒照射した後、レーザー光1のガラス試料3への入射をやめ、ガラス試料3をXY軸方向にスキャンさせ、再度同じ条件で集光照射した。この集光照射、集光照射中止、ガラス試料の移動操作を繰り返した後、Z軸方向に電動ステージを20μm移動させ、XY方向へ同様に集光照射した。

【0033】集光照射処理されたガラス試料を光学顕微鏡で観察したところ、図2に示すように、集光照射部分ではCd (Se, Te) 微粒子によって吸収されていた波長帯 (約700~900nm) の吸収係数が減少し、無色に変化した領域5が形成されていた。一方、非集光照射部分では、色の変化が観察されなかった。波長750nmの光を用いて記録情報を読み出したところ、集光照射部と非集光照射部では、屈折率の変化と吸収係数の減少によるものと考えられる透過率の違いが検出され、屈折率変化だけ利用した比較例4に比べ著しく大きなコントラストであった。また、20μm間隔で上層と下層のスポットの読取りエラーはなく、X、Y、Z方向に三次元的に情報を記録できた。

【0034】実施例8 : Cd (S, Te) 微粒子分散ガラス

$SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $CdTe$ を原料粉末として用い、 $SiO_2$  : 69重量%,  $Al_2O_3$  : 1重量%,  $B_2O_3$  : 12重量%,  $Na_2O$  : 61重量%,  $ZnO$  : 11重量%

$CdS$  : 0.31重量%,  $CdTe$  : 0.21重量%の組成に調合した。原料粉末400gを300cc白金製ルツボに投入した後、大気中1450℃で2時間攪拌しながら加熱溶解した。均一に溶解したガラスを真鍮の型に流し込んで厚さ5mmの板に成型し、冷却した後、450℃のアニールで歪みを除去した。ガラス中にCd (S, Te) 微粒子を析出させるため、電気炉を用いて昇温速度5℃/分でガラスを昇温し、650℃で4時間保持した後、炉内で放冷した。次いで、切断・研磨し、厚さ4mmのガラス試料を作製した。得られたガラス試料は、Cd (S, Te) 微粒子の析出によって赤色に着色しており、透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、平均粒径10nmのCd (S, Te) がガラスマトリックスに分散していた。

【0035】析出処理されたガラス試料3を実施例1と同様にパルスレーザーで照射した。パルスレーザー光には、アルゴンレーザー励起のTi-サファイアレーザーから発振されたパルス幅1.5×10<sup>-13</sup>秒、繰り返し周期200kHz、波長800nmの光を使用した。集光点4に形成されたスポットは、直径が約1.5μmであった。本実施例のCd (S, Te) 微粒子分散ガラスは、800nmの波長における透過率が80%であった。ピークエネルギー密度10<sup>15</sup>W/cm<sup>2</sup>で集光点3に10秒間照射した後、レーザー光1のガラス試料3への入射をやめ、ガラス試料3をXY軸方向にスキャンさせ、再度同じ条件で集光照射した。この集光照射、集光照射中止、ガラス試料の移動操作を繰り返した後、Z軸方向に電動ステージを15μm移動させ、XY方向へ同様に集光照射した。

【0036】集光照射処理されたガラス試料3を光学顕微鏡で観察したところ、図2に示すように、集光照射部分ではCd (S, Te) 微粒子によって吸収されていた波長帯 (約500~750nm) の吸収係数が減少し、赤色着色がなくなり無色に変化した領域5が形成されていた。一方、非集光照射部分では、色の変化が観察されなかった。波長580nmの光を用いて記録情報を読み出したところ、集光照射部と非集光照射部では、屈折率の変化と吸収係数の減少によるものと考えられる透過率の違いが検出され、屈折率変化だけを利用した比較例4に比べ著しく大きなコントラストが得られた。また、15μm間隔で上層と下層のスポットの読取りエラーはなく、X、Y、Z方向に三次元的に情報を記録できた。

【0037】比較例1

塩化金酸の水溶液を加えないことを除き実施例1と同じ原料を用いて、 $SiO_2$  : 72重量%,  $B_2O_3$  : 18重量%,  $Na_2O$  : 10重量%,  $Sb_2O_3$  : 4重量%の組成をもつガラスを作製した。得られた厚み4mmのガラスを被記録材料として用い、実施例1と同様にパルスレーザー光で集光照射した。集光照射処理されたガラスを光学顕微鏡で観察したところ、図3に示すように屈折



率の変化した領域6が集光照射部分に形成されており、非集光照射部分では屈折率の変化が観察されなかった。波長530nmの光を用いて記録情報を読み出したところ、集光照射部と非集光照射部では屈折率の変化によるものと思われる透過率の違い（コントラスト）がついていることが判った。しかし、コントラスト（S/N）は、実施例1、2、4に比べて非常に小さいものであった。

#### 【0038】比較例2

Ag<sub>2</sub>Oを配合しないことを除き実施例3と同じ原料を用いて、SiO<sub>2</sub>：72重量%、CaO：20重量%、Na<sub>2</sub>O：8重量%、SnO：0.2重量%の組成をもつガラスを作製した。得られた厚み4mmのガラスを被記録材料として用い、実施例3と同様にパルスレーザー光で集光照射した。集光照射処理されたガラスを光学顕微鏡で観察したところ、図3に示すように集光照射部分に屈折率変化領域6が形成されていた。非集光照射部分では、屈折率の変化が観察されなかった。波長420nmの光を用いて記録情報を読み出したところ、集光照射部と非集光照射部では屈折率の変化によるものと思われる透過率の違い（コントラスト）がついていることが判った。しかし、コントラスト（S/N）は、実施例3に比べて非常に小さいものであった。

#### 【0039】比較例3

CuClを配合しないことを除き実施例5と同じ原料を用い、SiO<sub>2</sub>：65重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：6重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：14重量%、Li<sub>2</sub>O：4重量%、Na<sub>2</sub>O：4重量%、K<sub>2</sub>O：4重量%、SnO：0.2重量%の組成をもつガラスを作製した。得られた厚み4mmのガラスを被記録材料として用い、実施例5と同様にパルスレーザー光で集光照射した。集光照射処理されたガラス試料を光学顕微鏡で観察したところ、図3に示すように、集光照射部分に屈折率変化領域6が形成されてい

\*た。非集光照射部分では、屈折率の変化が観察されなかった。波長375nmの光を用いて記録情報を読み出したところ、集光照射部と非集光照射部では、屈折率の変化によるものと思われる透過率の違い（コントラスト）がついていることが判った。しかし、コントラスト（S/N）は、実施例5に比べて非常に小さいものであった。

#### 【0040】比較例4

Cd化合物を配合しないことを除き実施例6～8と同じ原料を用い、SiO<sub>2</sub>：69重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：1重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：12重量%、Na<sub>2</sub>O：6重量%、ZnO：11重量%の組成をもつガラスを作製した。得られた厚み4mmのガラスを被記録材料として用い、実施例6と同様にパルスレーザー光で集光照射した。集光照射処理されたガラス試料を光学顕微鏡で観察したところ、図3に示すように、集光照射部分に屈折率変化領域6が形成されていた。一方、非集光照射部分では、屈折率の変化が観察されなかった。波長480nmの光を用いて記録情報を読み出したところ、集光照射部と非集光照射部では屈折率の変化によるものと思われる透過率の違い（コントラスト）がついていることが判った。しかし、コントラスト（S/N）は、実施例6～8に比べて非常に小さいものであった。

【0041】以上の実施例1～8及び比較例1～4における透過率変化を表1に示す。実施例と比較例との対比から明らかなように、本発明に従ったガラスでは、析出した微粒子がレーザー光の集光照射によって変化し、屈折率が変化し又は吸収係数が減少した領域5が形成される。この領域5のため、従来の屈折率変化領域6をもつガラスに比較して非常に大きなコントラスト（S/N）が得られ、三次元光メモリ媒体として優れたものであることが判る。

#### 【0042】

表1：レーザー光の集光照射による各ガラスの透過率変化

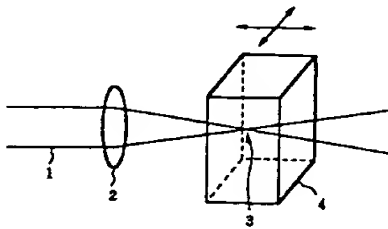
実施例				比較例			
No	S	N	S/N	No	S	N	S/N
1	7340	6480	1.13	1	6160	5940	1.04
2	7460	6380	1.17	2	6250	6010	1.04
3	7080	6270	1.13	3	6050	5810	1.04
4	7120	6580	1.08	4	7090	6890	1.03
5	7420	6160	1.21	S：集光照射部の透過光量 N：非集光照射部の透過光量 S/N：抽出しコントラスト			
6	7280	6230	1.17				
7	7190	6510	1.10				
8	7160	6480	1.10				

【0043】

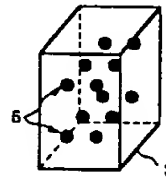
【発明の効果】以上に説明したように、本発明の三次元光メモリ媒体においては、微粒子分散媒質の内部をパルスレーザー光で集光照射することにより、微粒子分散媒質に析出している微粒子を変質させ、屈折率が変化し又は吸収係数が減少した領域を形成させている。この領域は、パルスレーザー光の集光点に応じて微粒子分散媒質の内部で三次元的に多数形成されるため、高密度記録に利用できる。しかも、屈折率変化だけを利用した光メモリ媒体に比較してコントラストが非常に高く、読取りエラーも少なくなる。

【図面の簡単な説明】

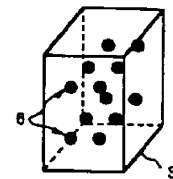
【図1】



【図2】



【図3】



【図1】 微粒子分散ガラス材料の内部に集光点を調節したレーザー光で微粒子分散媒質を照射している状態

【図2】 微粒子分散媒質の内部にスポット状の屈折率変化・吸収係数減少域が形成された三次元光メモリ媒体

【図3】 微粒子分散媒質の内部にスポット状の屈折率変化域が形成された三次元光メモリ媒体

【符号の説明】

- 1：パルスレーザー光    2：集光装置（レンズ）  
 3：微粒子分散媒質（ガラス試料）    4：集光点  
 5：屈折率が変化し又は吸収係数が減少した領域  
 6：屈折率変化領域

フロントページの続き

(72)発明者 三浦 清貴  
 奈良県奈良市朱雀一丁目13番22号

(72)発明者 平尾 一之  
 京都府相楽郡木津町木津川台三丁目5番8号